



(19) Republik  
Österreich

Patentamt

(11) Nummer:

386 222 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2367/86

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> : C11C 3/04  
C10L 1/02

(22) Anmeldetag: 2. 9.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1987

(45) Ausgabetag: 25. 7.1988

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS2360844 FR-OS2577569

(73) Patentinhaber:

JUNEK HANS DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
MITTELBACH MARTIN DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

MITTELBACH MARTIN DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
ANDREAE FRITZ  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
JUNEK HANS DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

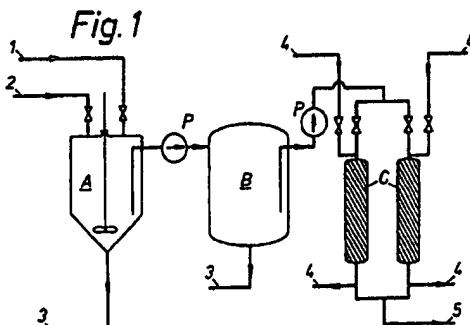
## (54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINES ALS KRAFT- BZW. BRENNSTOFF GEEIGNETEN FETTSÄUREESTERGEMISCHES

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung eines als Kraft- bzw. Brennstoff geeigneten Fettsäuregemisches durch Umesterung von pflanzlichen und/oder tierischen Fetten und/oder Ölen mit, insbesondere niederen aliphatischen, Alkoholen in Gegenwart eines Umesterungskatalysators, wobei das gebildete Fettsäuregemisch als Überphase abgezogen wird, wird vor allem vorgeschlagen, daß die Umesterungskohole in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die Triglyceride des Ausgangsproduktes, eingesetzt werden, wobei die Phasentrennung vorzugsweise auf einem Koaleszenzfilter durchgeführt wird. Eine weitere Verbesserung ist dadurch gegeben, daß das als Oberphase abgetrennte Fettsäuregemisch ohne Vorbehandlung über einen wasserfreien Kationentauscher geleitet wird. Dementsprechend wird bei einer Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens als Phasentrenneinrichtung bevorzugt ein Koaleszenzfilter eingesetzt; im Anschluß an die Phasentrenneinrichtung ist eine Kationentauschersäule für die Estergemischphase vorgesehen.

B

386 222

AT



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur insbesondere kontinuierlichen Herstellung eines als Kraft- bzw. Brennstoff geeigneten Fettsäureestergemisches sowie eine Vorrichtung zu seiner Durchführung.

Die Verwendung von Fettsäureestern als Kraftstoff für Selbstzünder(Diesel)motoren ist bekannt.  
5 So beschreibt z.B. die DE-OS 3149170 die Verwendung dieser Ester zusammen mit Methanol und Gasöl, die DE-OS 3150988 die Verwendung dieser Ester zusammen mit aliphatischen Monoalkoholen und die FR-A 2492402 die Verwendung dieser Ester zusammen mit Gasöl.

Aus der DE-OS 3122453 und aus Energy in Agriculture 2 (1983), 369-384, läßt sich entnehmen, daß diese Ester gegebenenfalls auch allein als Dieselkraftstoffe geeignet sind.

10 Hauptsächlich werden nach den genannten Literaturstellen diese Ester durch Umesterung (Alkoholyse) aus verschiedensten pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen mit, insbesondere niederen aliphatischen, Alkoholen hergestellt.

Als Beispiel für Fette bzw. Öle werden Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maisöl, Baumwollöl, Mandelöl, Erdnußöl, Palmöl, Kokosöl, Leinsaatöl, Rizinusöl, Schmalz, Talg, Fischöle, Waltran, 15 Lipide von Meeres- und Landtieren und pflanzliche Lipide genannt. Insbesondere wurde Rapsöl als vorteilhaft erkannt.

Die Umesterung erfolgt mit einem geeigneten einwertigen Alkohol (z.B. Äthanol, Isopropanol, Butanol, insbesondere aber mit Methanol) in Anwesenheit eines Umesterungskatalysators, z.B. Metallalkoholaten, -hydriden, -carbonaten, -acetaten oder verschiedenen Säuren, insbesondere 20 mit Na-Alkoxyd, Na- oder K-Hydroxyd.

Derartige technische Umesterungsverfahren sind z.B. in den US-PS Nr.2,360,844, Nr. 2,383,632 und Nr.2,383,633 beschrieben.

Im Prinzip erfolgt die bekannte Umesterung bei 25 bis 100°C je nach den eingesetzten Substanzen unter Röhren. Nach der Umsetzung wird die schwere Glycerinphase von der leichteren 25 Esterphase getrennt, und anschließend wird aus dieser bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck der im Überschuß vorhandene Alkohol abgetrennt. Die Esterphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, um den Katalysator zu entfernen, und anschließend mit einem Trocknungsmittel (z.B. wasserfreies Natriumsulfat) getrocknet und filtriert. Auch sind Verfahren beschrieben, bei denen nach erfolgter Reaktion Säure hinzugefügt wird, um den Katalysator vor Abtrennung der Glycerin- 30 phase zu neutralisieren.

Alle bekannten Verfahren arbeiten dabei mit Alkoholüberschuß, wobei allerdings bereits erkannt worden war, daß sich der überschüssige Alkohol zwischen der Esterphase und der Glycerinphase verteilt und aus diesen beiden Phasen durch Destillation wieder zurückgewonnen werden muß, so daß das Verfahren durch kostenmäßig belastet wird und im Falle des Einsatzes von 35 Methylalkohol in Mengen über 1,75 Äquivalenten das rasche Absetzen der Glycerinphase - also die benötigte Phasentrennung - erschwert wird.

In der US-PS Nr.2,360,844 wird deshalb als praktische Alkoholmenge 1,10 bis 1,75 Äquivalente angegeben. Es ist weiter angegeben, daß beim Einsatz der theoretischen (stöchiometrischen) Alkoholmenge nur ein etwa 80%iger Umsatz erzielbar ist und auch durch mehrstufiges Arbeiten 40 die Alkoholmenge nicht unter 1,1 Äquivalente gedrückt werden kann.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß demgegenüber sehr vorteilhaft mit stöchiometrischen Alkoholmengen gearbeitet werden kann, u.zw. dann, wenn die Katalysatormenge nicht unter 1 Masse-%, bezogen auf die Fett- bzw. Ölphase, beträgt. Vorzugsweise liegt der Katalysatoranteil bei 1,3 bis 1,7 Masse-%. Vorzugsweise wird als Katalysator technisches Kaliumhydroxyd verwendet. Es besteht damit kein Ausbeuteunterschied gegenüber der Verwendung eines Alkoholüberschusses, so daß die kostenintensive Abtrennung dieses Überschusses an Alkohol aus der Glycerin- und Esterphase entfallen kann. Ein weiterer Vorteil bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Alkohol besteht darin, daß es zu einer wesentlich schnelleren Absetzung der Glycerinphase kommt. Außerdem befindet sich der Großteil des eingesetzten Katalysators 50 in der Glycerinphase, während sich bei einem Alkoholüberschuß der Katalysator wie der Alkohol gleichmäßig auf die Ester- und Glycerinphase verteilt.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist daher vor allem dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterungskohole in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf eingesetztes Triglycerid, eingesetzt werden.

Wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt, wird erfindungsgemäß bevorzugt, dabei die Phasentrennung mit Hilfe eines Koaleszenzfilters durchzuführen.

Weiterhin ist bekannt, daß der zeit- und kostenintensivste Teil der bisher bekannten Verfahren im Auswaschen der Esterphase mit Wasser besteht. Wird die alkalische Esterphase direkt mit Wasser gewaschen, kommt es zur teilweisen Verseifung, so daß die Abtrennung des Waschwassers auf Grund der Bildung von Emulsionen wesentlich erschwert wird und außerdem die Ausbeute an Fettsäureestern zum Teil beträchtlich verringert wird. Neutralisiert man vor dem Waschvorgang die alkalische Esterphase, wird die Verseifung zwar weitgehend unterdrückt, aber die Abtrennung der freien Fettsäuren nicht vollständig gewährleistet. Nach der Waschung mit Wasser muß die Esterphase getrocknet und anschließend zur Entfernung von Salzen gefiltert werden.

Einen wesentlichen Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens bildet die Aufarbeitung der Esterphase. Um die oben beschriebenen Schwierigkeiten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, nach dem Abtrennen der Glycerinphase die Esterphase ohne weitere Vorbehandlung über einen wasserfreien Kationenaustauscher zu leiten. Dabei wird der Ester vollständig von gelöstem Metallhydroxyd befreit und kann ohne Trocknung und Reinigung direkt verwendet werden. Da etwa 80 bis 90% der ursprünglichen Metallhydroxydmenge in die Glycerinphase gehen, fällt die Regenerierung des Ionenaustauschers erst nach längerem Betrieb an.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich, nachdem sowohl mit stöchiometrischen Alkoholmengen gearbeitet als auch nicht mehr mit Wasser gewaschen wird, folgende Vorteile erzielen:

- kein Alkoholüberschuß,
- Abtrennung des Alkohols durch Destillation entfällt,
- keine Emulsionsbildung, raschere Abtrennung der Glycerinphase,
- keine Wasch- und Trocknungsvorgänge,
- 25 niedere Reaktionstemperatur: bevorzugt 20°C,
- keine Hydrolyse, daher höhere Ausbeute,
- durch Anwendung des wasserfreien Ionenaustauschers einfache Abtrennung des Katalysators,
- Einsatz von Rohöl möglich (nicht raffiniert, höherer Fettsäuregehalt usw.),
- gewonnener Ester zeichnet sich durch niedrigen Fettsäuregehalt aus,
- 30 leichte Übertragung des Verfahrens auf kontinuierlichen Betrieb durch Verwendung von Koaleszenzfiltern.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden an Hand eines Beispiels und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einem 25 l-Kolben wurden 150 g KOH in 1,3 l Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur unter starkem Röhren 10 l (8,92 kg) unraffiniertes Rapsrohöl beigegeben. Nach etwa 5 min entstand eine dunkelbraune Lösung, aus der sich nach 1 bis 2 h das Glycerin als untere Phase quantitativ abtrennte. Die leichtere, hellgelbe Esterphase wurde nun über eine Säule, gefüllt mit wasserfreiem Kationenaustauscher Amberlite IR-120 ( $H^+$ -Form), der unter 40 dieser Markenbezeichnung von der Fa.Rohm & Haas Comp., U.S.A., vertrieben wird, geschickt.

Ausbeute: 9,5 l Rapsölfettsäremethylester, als klare hellgelbe Flüssigkeit.

Das eingesetzte rohe Rapsöl enthielt 1,37% freie Fettsäuren, das erhaltene Methylestergemisch 0,11% freie Fettsäuren.

#### Vergleichsbeispiel:

In ein offenes 200 l-Blechfaß wurden 120 l unraffiniertes Rapsöl eingefüllt. Eine Lösung von 660 g Kaliumhydroxyd in 24 l Methanol wurde unter Röhren hinzugefügt. Nach kurzer Durchmischung wurde die erhaltene homogene Lösung stehengelassen, und nach einigen Stunden konnten zirka 15 l Glycerin durch einen Ablaufhahn am Boden des Gefäßes abgelassen werden. Nach der Abtrennung des Glycerins wurde ohne Röhren 2mal mit je 30 l Wasser mit einer Temperatur von 50 bis 60°C versetzt. Nach erfolgter Abtrennung wurde das Waschwasser abgelassen. Dann wurde noch 3mal mit je 30 l Wasser von 50 bis 60°C gewaschen, um letzte Reste von Seifen und Katalysator zu entfernen. Infolge schlechter Abtrennung der wässrigen Phase versetzte man pro Waschvorgang mit je 1 kg Natriumchlorid. Das entstandene Fettsäremethylestergemisch

wurde mit 3 kg Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration 116 l hellgelbes, klares Öl erhalten.

Es wurden zwei Rapsöle A und B mit folgendem Gehalt an freien Fettsäuren verarbeitet:

	% freie Fettsäuren
A	1,37
B	0,65

Die daraus erhaltenen Methylestergemische wiesen folgenden Fettsäuregehalt auf:

	% freie Fettsäuren
A-Methylester	0,13
B-Methylester	0,14

10 Aus einem Vergleich mit dem Ergebnis von Beispiel 1 ergibt sich, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einer leichten Verringerung des Gehalts an freien Fettsäuren führt.

Das nach Beispiel 1 erhaltene Methylestergemisch wurde auf seine Eignung als Dieselkraftstoff wie folgt getestet:

- a) 740 l des Methylestergemisches wurden in einem Traktor mit einer Leistung von 35 kW bei Dieselöl stattdessen als Kraftstoff eingesetzt. Nach 200 Betriebsstunden im täglichen Einsatz konnten keinerlei Veränderungen oder Betriebsstörungen im Vergleich zu reinem Dieselkraftstoff beobachtet werden.
- b) Die Abgase eines mit dem Methylestergemisch nach Beispiel 1 als Kraftstoff betriebenen 2,3 l turbogeladenen 4-Takt-Dieselmotors mit Direkteinspritzung wurden untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß die in den U.S.A. geltenden Abgasvorschriften für Kohlenwasserstoff (0,26 g/km), Kohlenmonoxyd (2,11 g/km), Stickoxyde (0,62 g/km) und Feststoffe (0,37 g/km) nicht überschritten wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich, insbesondere bei Verwendung eines Koaleszenzfilters zur Phasentrennung, vorzüglich für eine kontinuierliche Fahrweise. Die Verwendung von 25 Koaleszenzfiltern ersetzt den Einsatz von wesentlich kostspieligeren Zentrifugen bei kontinuierlichem Betrieb.

Beispiele für industrielle Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind schematisch in den Zeichnungen dargestellt, in denen Fig.1 eine diskontinuierliche und Fig.2 eine kontinuierliche Anlage zeigt und gleiche Bauteile gleiche Bezugszeichen tragen.

30 Fig.1 zeigt einen Rührreaktor --A--, in den die Reaktionspartner (bei --1-- z.B. Rapsöl und bei --2-- z.B. methanolische KOH) eingespeist werden. Nach Ausbildung einer homogenen Phase durch Röhren wird das Rührwerk abgeschaltet: Nach Phasentrennung wird das Glycerin als Unterphase bei --3-- abgezogen und die Oberphase, d.h. das gebildete Estergemisch, gelangt zur Nachtrennung in einen Zwischentank --B--, der ebenfalls mit einem Bodenablaß --3-- versehen ist. Anschließend wird das Estergemisch über eine Ionentauscherdoppelsäule --C-- mit Alternativbetrieb geleitet und bei --5-- abgezogen. Zur gleichzeitigen Regenerierung der jeweils nicht benutzten Säule --C-- (z.B. zuerst mit 6n HCl, dann mit Wasser und anschließend mit Aceton) sind Leitungen --4-- vorgesehen. Die Pumpen im System sind mit --P-- bezeichnet.

Bei der kontinuierlich betriebenen Anlage nach Fig.2 wird im Reaktor --A-- Endprodukt 40 (Estergemisch) als Lösungsvermittler vorgelegt und bei --1-- Triglycerid sowie bei --2-- Alkohol und Umesterungskatalysator kontinuierlich eingespeist sowie das Reaktionsgemisch ebenso kontinuierlich abgezogen. Die Phasentrennung und Abscheidung der schweren Glycerinphase erfolgt in einer zweistufigen Filtereinheit --D--, die mit einer Rückführung --6-- zwischen dem zweiten und dem ersten Filter versehen ist, wobei die Filter --D-- mit Koaleszenzhilfen (insbesondere 45 Glasfasern oder andern hydrophoben Filtermaterialien) gefüllt sind. Die schwere Glycerinphase wird am Boden der Filter bei --3-- abgezogen, das Estergemisch läuft dann über den Doppelsäulen-

ionenaustauscher --C-- mit Alternativbetrieb, der Regenerierleitungen --4-- aufweist, und wird bei --5-- als fertiges Produkt abgezogen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Verfahren zur insbesondere kontinuierlichen Herstellung eines als Kraft- bzw. Brennstoff geeigneten Fettsäureestergemisches durch Umestern von pflanzlichen und/oder tierischen Fetten und/oder Ölen mit insbesondere niederen aliphatischen Alkoholen in Gegenwart eines basischen Umesterungskatalysators, wobei das gebildete Fettsäureestergemisch als Oberphase abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterungskatalyse in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die Triglyceride des Ausgangsproduktes, eingesetzt werden und der Umesterungskatalysator, insbesondere technisches Kaliumhydroxyd, in Anteilen von mindestens 1 Masse-%, vorzugsweise von 1,3 bis 1,7 Masse-%, bezogen auf die Fett- und/oder Ölphase, eingesetzt wird, wobei das gebildete Glycerin, welches die größte Menge des eingesetzten Katalysators enthält, als Unterphase vorzugsweise kontinuierlich abgetrennt wird, und die Esterphase, welche noch Spuren des gelösten Katalysators enthält, ohne weitere Vorbehandlung über einen wasserfreien Kationenaustauscher geleitet wird und somit ohne zusätzliche Behandlung in reiner Form und in hohen Ausbeuten anfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasentrennung auf einem Koaleszenzfilter durchgeführt wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einem Umesterungsreaktor mit Phasentrenneinrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Phasentrenneinrichtung eine Kationenaustauschersäule für die Estergemischphase vorgesehen ist (Fig.1).
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Phasentrenneinrichtung ein Koaleszenzfilter vorgesehen ist (Fig.2).

(Hiezu 1 Blatt Zeichnungen)

Fig. 1

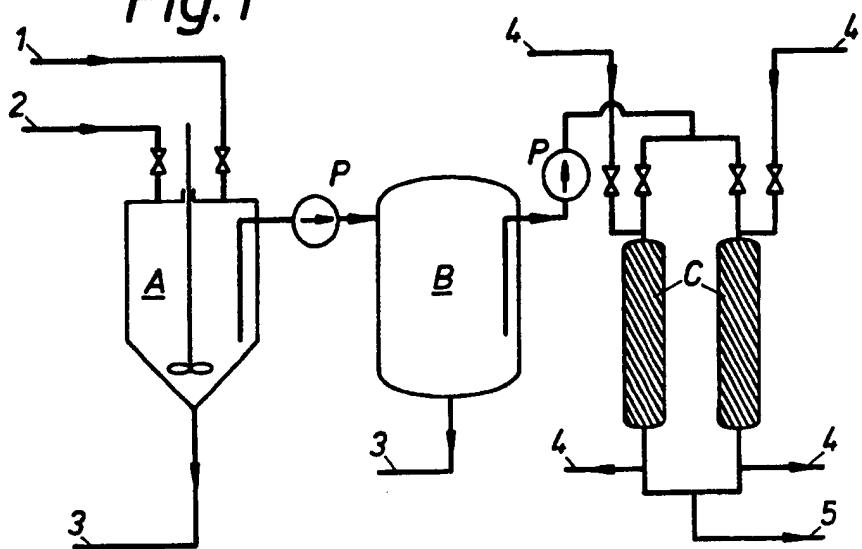


Fig. 2

